

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 2 月 26 日 (26.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/017141 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03F 7/004, G03H 1/02, C08G 65/18

MEDICAL AND GRAPHIC CORPORATION) [JP/JP];  
〒163-0512 東京都 新宿区 西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008634

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 8 日 (08.07.2003)

(72) 発明者; および

(25) 国際出願の言語: 日本語

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 左々 信正  
(SASA, Nobumasa) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都 日  
野市 さくら町 1 番地 コニカメディカルアンド  
グラフィック株式会社内 Tokyo (JP). 竹山 敏久  
(TAKEYAMA, Toshihisa) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都  
日野市 さくら町 1 番地 コニカメディカルアンド  
グラフィック株式会社内 Tokyo (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-236486 2002 年 8 月 14 日 (14.08.2002) JP  
特願2003-154206 2003 年 5 月 30 日 (30.05.2003) JP

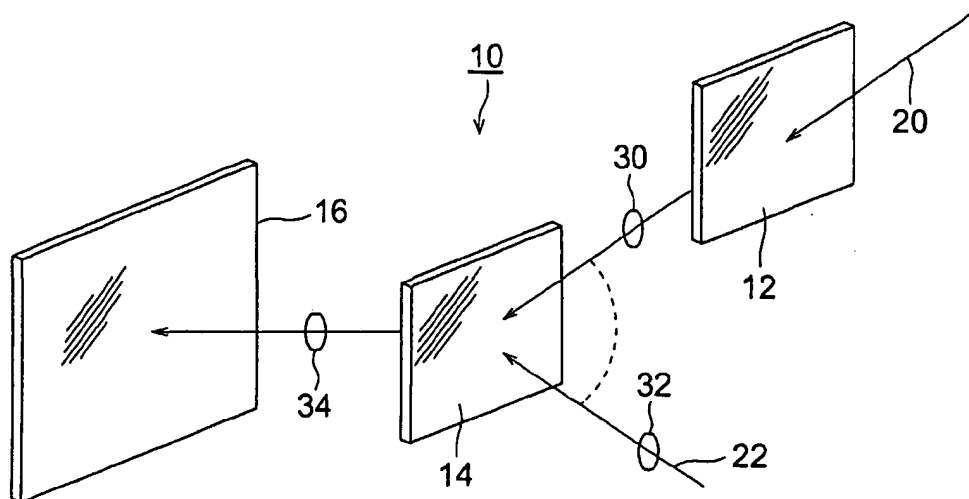
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BR,  
BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカ  
メディカルアンドグラフィック株式会社 (KONICA

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL IMAGE RECORDING MATERIAL, HOLOGRAM BASE BODY, METHOD OF OPTICAL IMAGE  
RECORDING AND PROCESS FOR PRODUCING OPTICAL IMAGE RECORDING MATERIAL AND HOLOGRAM BASE  
BODY

(54) 発明の名称: 光像記録材料、ホログラム基体、光像記録方法および光像記録材料及びホログラム基体の製造方法



(57) Abstract: An optical image recording material characterized by comprising an oxetane compound having 1 to 4 oxetane rings, a photocationic polymerization initiator and a matrix forming precursor.

(57) 要約: 1~4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤およびマトリックス形成前駆物質を含有することを特徴とする光像記録材料。

WO 2004/017141 A1



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, RO, RU, SC, SD, SG, SL,  
SY, TJ, TM, TN, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,  
ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

光像記録材料、ホログラム基体、光像記録方法  
および光像記録材料及びホログラム基体の製造方法

5

## 技術分野

本発明は、オキセタン環を有するオキセタン化合物を含有する光像記録材料、該光像記録材料にホログラム記録を施したホログラム基体、該光像記録材料を用いた光像記録方法及び該光像記録材料及び該ホログラム基体の製造方法に関するもの  
10 である。該光像記録材料として、具体的には、ホログラフィ記録媒体が挙げられる。

## 背景技術

近年、情報記憶装置及びその方法の開発者は、記憶容量を増やすことを追求し続けている。この開発の一部として、ページ方式のメモリシステム、特にホログラフ  
15 ィーシステムが、従来のメモリ装置に代わるものとして提案されてきた。ページ方式システムは、データの二次元のページ全体の記憶と読み出しに関する。特に、記録光は、データのページを表す暗い透明な領域の二次元配列を通過し、ホログラフ  
ィーシステムは、ページのホログラフィ表現を、記憶媒体にインプリントされた変化する屈折率および／または吸収のパターンとして三次元で記憶する。ホログラフ  
20 ーシステムは、D. Psaltis等の「ホログラフィーメモリ」(Scientific American、1995年11月)で総じて説明されている。ホログラフィ記憶の1つの方法は、位相相関マルチプレックスホログラフィーであり、米国特許第5, 719, 691号で説明されている。位相相関マルチプレックスホ

ログラフィーでは、参照光ビームは位相マスクを通過し、そしてデータを表す配列を通過した信号ビームと記録媒体の中で交差して、媒体の中にホログラムを形成する。位相マスクと参照ビームの関係が、データの連続するページごとに調整されることにより、参照ビームの位相を変調し、かつ媒体における重複領域にデータを記憶5 5 することゝ可能にする。後にこのデータは、データ記憶の間に用いられるのと同じ位相変調で参照ビームを元の記憶位置に通すことによって再構築される。

ホログラフィ記憶システムの機能は、記憶媒体によって部分的に制限される。研究目的の記憶媒体としては、鉄がドーピングされたニオブ酸リチウムを長年用いられてきた。しかし、ニオブ酸リチウムは高価で、感度が低く、記憶された情報の読み出し10 10 の間にノイズが生じる傾向がある。

従って、その代わりになるものが、特に感光性ポリマーフィルム分野で求められてきた。例えば、W. K. Smothers等の「ホログラフィのための光ポリマー」(SPIE OE/レーザー会議、1212-03、カリフォルニア州ロサンゼルス市、1990年)に記載されている。ここで記載されている材料は、露出光15 15 に対して実質的に不活性なマトリックス有機ポリマーの中に、液体モノマー材料および光重合開始剤(光に露出された時にモノマーの重合を促進する)の光像形成システムを含むものである。情報をその材料に書き込んでいる間、記録光を、データを表す配列の中を通すことによって、モノマーは露出領域で重合する。その結果、モノマーの濃度が低くなるので、材料の暗い露出していない領域のモノマーは、露出20 20 領域に拡散する。重合およびその結果により生じる濃度勾配は、屈折率の変化をもたらす、データを含むホログラムを形成する。しかしながら、光像形成システムを含む事前成形マトリックス材料の溶着は溶剤の使用を必要とするので、溶剤の適切な気化を可能にするために、材料の厚さは、例えば、わずか約150  $\mu\text{m}$ に制限

される。更に、重合によって引き起こされる4～10%の材料収縮は、データ検索の信頼性に有害な影響を与える。

一方、ポリマーホログラフィ媒体に関する提案がなされている。このようなホログラフィ媒体としては、例えば、特開平11-352303号公報(米国特許No.

5 6, 482, 551号に対応)に記載されている。このポリマーホログラフィ媒体は、モノマー、オリゴマーのマトリックス前駆物質と光活性モノマーを混合し、その混合物を硬化することによって形成されるものであり、(a)マトリックスがモノマー、オリゴマーのマトリックス前駆物質から形成され、かつ(b)光活性モノマーの少なくとも一部は反応しないままとすることにより、ホログラフィ記録に利用  
10 できるようにする。これらの材料の溶着においては、溶剤は不要なので(混合物が液体であるので)、例えば、1mm以上に厚くすることが可能である。

ガラスマトリックスの中にモノマーを含む光像形成システムを提供する試みもなされてきた。例えば、ガラス状のハイブリッド無機有機三次元マトリックスを含み、その中に、1つ以上の光活性有機モノマーを備える光像形成システムが提案さ  
15 れている。このような光像形成システムとしては、例えば特開平11-344917号公報(米国特許6, 268, 089号に対応)に記載されている。媒体は、ハイブリッド無機有機マトリックスの前駆物質を提供し、マトリックス前駆物質を光像形成システムと混合し、かつマトリックス前駆物質を硬化させて、もとの位置でマトリックスを形成することによって製造される。ガラスマトリックスは、重合体  
20 マトリックスを含む媒体とは対照的に、望ましい構造上の完全性を提供し、かつホログラフィ記憶システムに有用な比較的厚い(例えば、1mmを超える)光像記録材料の形成を可能にする。

上記は、いずれも光記録材料がラジカル重合系の材料で、特に重合に伴う材料の

収縮が問題とされ、例えば、カチオン重合性の光記録材料を用いる方法が提案されている。このような方法としては、例えば、特表 2 0 0 1 - 5 2 3 8 4 2 号公報 (PCT 国際公開 No. WO 9 9 / 2 6 1 1 2 号に対応) に記載されている。しかし、この方法では、ラジカル重合系のメリットである光記録に必要な記録エネルギーが  
5 少なくて済む等メリットが失われる問題がある。

この様に、近年、ホログラフィ記憶システムで使用するのに適した光像記録材料の開発は進歩してきたが、更なる進歩が必要とされている。特に、化学的および構造的に優れ、複雑な化学処理なしで比較的厚い (例えば、1 mm を超える) 層を形成することができ、比較的低い光記録エネルギーで記録が可能で、かつ光記録にと  
10 もなう材料の収縮等の問題が起こらない媒体が望まれている。

#### 発明の開示

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は感度に優れ、耐収縮性及びコントラストが良好な光像記録材料、該光像記録材料から得られるホログラム  
15 ム基体、光像記録方法および該光像記録材料及びホログラム基体の製造方法を提供することにある。

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

#### 〈構成 1〉

1 ~ 4 個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤およびマトリックス形成前駆物質を含有することを特徴とする光像記録材料。  
20

#### 〈構成 2〉

エポキシ基を有する化合物を含有することを特徴とする前記構成 1 に記載の光像記録材料。

〈構成3〉

ビニルエーテル基を有する化合物を含有することを特徴とする前記構成1または2に記載の光像記録材料。

〈構成4〉

- 5 (メタ) アクリロイル基を有する化合物と光ラジカル重合開始剤とを含有することを特徴とする前記構成1～3のいずれかに記載の光像記録材料。

【0018】 削除

〈構成5〉

- 10 前記マトリック形成前駆物質が、エポキシエーミン段階重合、エポキシメルカプタン段階重合、不飽和エステルエーミン段階重合、不飽和エステルメルカプタン段階重合、ビニルシリコンヒドリド段階重合、イソシアネートヒドロキシル段階重合及びイソシアネートエーミン段階重合から選ばれる少なくとも1つの重合反応によりバインダーマトリックスを形成することができる前駆物質であることを特徴とする前記構成1～4のいずれかに記載の光像記録材料。

15 〈構成6〉

前記マトリック形成前駆物質が、下記一般式〔I〕で表される少なくとも1つの化合物若しくはその誘導体であることを特徴とする前記構成1～5のいずれかに記載の光像記録材料。

一般式〔I〕



〔式中、Mは3価以上の原子価を有する金属元素であり、Rはアルキルまたはアリルを表し、R'は4個以下の炭素原子を有する低アルキルであり、nは1または2である。〕

〈構成 7〉

前記一般式〔I〕におけるMが、シリコン、チタン、ゲルマニウム、ジルコニウム、バナジウム及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1つの金属元素であることを特徴とする前記構成 6 に記載の光像記録材料。

5      〈構成 8〉

第1基材、第2基材及び該第1基材と該第2基材の間に光像記録層とを有する光像記録材料であって、該光像記録層が、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤およびマトリックス形成前駆物質を含有することを特徴とする光像記録材料。

10     〈構成 9〉

前記第一基材と第二基材の厚みをそれぞれ $D_1$ 、 $D_2$ とした時、該 $D_1$ と $D_2$ の関係が $0.5 \leq D_1/D_2 \leq 2.0$ を満たすことを特徴とする前記構成 8 に記載の光像記録材料。

〈構成 10〉

15     前記構成 8 に記載の光像記録材料におけるマトリックス形成前駆物質の少なくとも一部を硬化してバインダーマトリックスを形成することにより得られる光像記録材料。

〈構成 11〉

前記構成 10 に記載の光像記録材料に対し、活性光線を照射してホログラフィ記録を行うことにより得られるホログラム基体。

20

〈構成 12〉

第1基材、第2基材及び該第1基材と該第2基材の間に光像記録層とを有する光像記録材料であって、該光像記録層が、1～4個のオキセタン環を有するオキセタ



ン化合物、光カチオン重合開始剤及びバインダーマトリックスを含有することを特徴とする光像記録材料。

〈構成 1 3〉

5 第 1 基材、第 2 基材及び該第 1 基材と第 2 基材の間にホログラフィ画像が形成された光像層を有するホログラム基体であって、該ホログラム層が、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物を含有する活性光線硬化物質に対して活性光線を照射することにより得られたポリマー、及びバインダーマトリックスを有することを特徴とするホログラム基体。

〈構成 1 4〉

10 前記構成 8 に記載の光像記録材料を用いた光像記録方法であって、前記マトリックス形成前駆物質の少なくとも一部を硬化してバインダーマトリックスを形成する工程、及び該光像記録材料に対して活性光線を照射してホログラフィ記録を行う工程を有することを特徴とする光像記録方法。

〈構成 1 5〉

15 前記構成 1 2 に記載の光像記録材料の製造方法であって、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、マトリックス形成前駆物質及び光カチオン重合開始剤を混合する工程、及び少なくとも一部の該マトリックス形成前駆物質を硬化してバインダーマトリックスを形成させることを特徴とする光像記録材料の製造方法。

〈構成 1 6〉

20 前記構成 1 3 に記載のホログラム基体の製造方法であって、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、マトリックス形成前駆物質及び光カチオン重合開始剤を混合する工程、少なくとも一部の該マトリックス形成前駆物質を硬化してバインダーマトリックスを形成させる工程、及び該光像記録材料に対して活性光線を

照射してホログラフィ記録を行うこう工程を有することを特徴とするホログラム基体の製造方法。

#### 図面の簡単な説明

- 5        第1図は本発明で用いることのできるホログラフィシステムの基本構成を示す概略図である。

第2図は収縮率の測定に用いる測定装置の原理を示す概略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 10       以下、本発明の詳細について説明する。

本発明では、光像記録材料が、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤及びマトリックス形成前駆物質を含有することが特徴の一つである。

はじめに、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物について説明する。

- 15       本発明でいうオキセタン化合物とは、オキセタン環を有する化合物のことである。例えば、特開2001-220526、特開2001-310937に紹介されているような公知のあらゆるオキセタン化合物が挙げられる。

- 本発明に係るオキセタン化合物においては、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物であることが特徴の1つであるが、オキセタン環を5個以上有する化合物を使用すると、インク組成物の粘度が高くなるため、取扱いが困難になったり、またインク組成物のガラス転移温度が高くなるため、得られる硬化物の粘着性が十分でなくなってしまう。
- 20

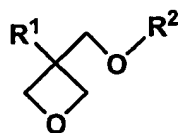
以下、本発明に係るオキセタン環を有する化合物の具体例について説明するが、

本発明はこれらに限定されるものではない。

1個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式(1)で示される化合物が挙げられる。

【化1】

5 一般式(1)



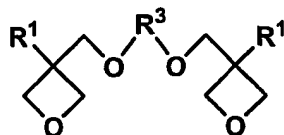
一般式(1)において、R<sup>1</sup>は水素原子やメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基である。R<sup>2</sup>は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチルー1-プロペニル基、2-メチルー2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素数2～6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等の炭素数2～6個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の炭素数2～6個のアルコキシカルボニル基、またはエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ペンチルカルバモイル基等の炭素数2～6個のN-アルキルカルバモイル基等である。本発明で使用するオキセタン化合物としては、1個のオキセタン環を有する化合物を使用することが、得られる組成物が粘着性に優れ、低粘度で作業性に優れるため、特に好ましい。

2個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式(2)で示され

る化合物等が挙げられる。

## 【化2】

一般式 (2)

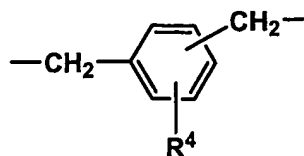


- 5 一般式 (2) において、 $R^1$ は、上記一般式 (1) におけるそれと同様の基である。 $R^3$ は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状または分枝状アルキレン基、ポリ (エチレンオキシ) 基、ポリ (プロピレンオキシ) 基等の線状または分枝状ポリ (アルキレンオキシ) 基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状または分枝状不飽和炭化水素基、またはカルボニル基
- 10 またはカルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、カルバモイル基を含むアルキレン基等である。

また、 $R^3$ としては、下記一般式 (3)、(4) 及び (5) で示される基から選択される多価基も挙げることができる。

## 【化3】

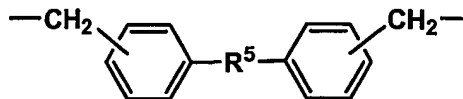
- 15 一般式 (3)



- 一般式 (3) において、 $R^4$ は、水素原子やメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1～4 個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～4 個のアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基、またはカルバモイル基である。
- 20

## 【化4】

一般式 (4)

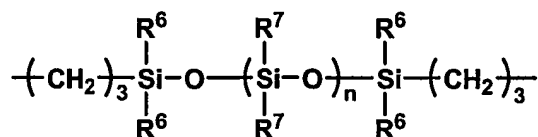


一般式 (4) において、 $R^5$  は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、SO、

5  $SO_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、又は  $C(CH_3)_2$  を表す。

## 【化5】

一般式 (5)

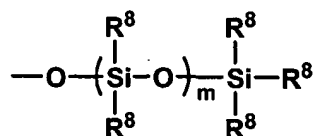


一般式 (5) において、 $R^6$  は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等

10 の炭素数 1～4 個のアルキル基、またはアリール基である。 $n$  は 0～2000 の整数である。 $R^7$  はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基の炭素数 1～4 個のアルキル基、またはアリール基である。 $R^7$  としては、更に、下記一般式 (6) で示される基から選択される基も挙げることができる。

## 【化6】

15 一般式 (6)

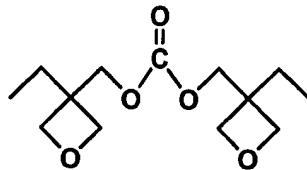


一般式 (6) において、 $R^8$  は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1～4 個のアルキル基、またはアリール基である。 $m$  は 0～100 の整数である。

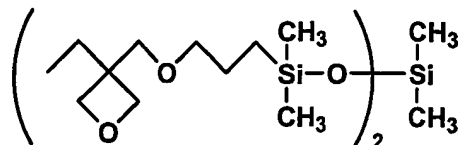
20 2 個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

## 【化7】

例示化合物 1



例示化合物 2

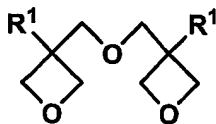


- 5 例示化合物 1 は、前記一般式 (2) において、 $R^1$  がエチル基、 $R^3$  がカルボキシル基である化合物である。また、例示化合物 2 は、前記一般式 (2) において、 $R^1$  がエチル基、 $R^3$  が前記一般式 (5) で  $R^6$  及び  $R^7$  がメチル基、 $n$  が 1 である化合物である。

- 2 個のオキセタン環を有する化合物において、上記の化合物以外の好ましい例として、  
 10 下記一般式 (7) で示される化合物がある。一般式 (7) において、 $R^1$  は、前記一般式 (1) の  $R^1$  と同義である。

## 【化 8】

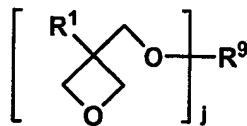
一般式 (7)



- 15 また、3～4 個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式 (8) で示される化合物が挙げられる。

## 【化 9】

一般式 (8)

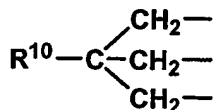


- 20 一般式 (8) において、 $R^1$  は、前記一般式 (1) における  $R^1$  と同義である。R

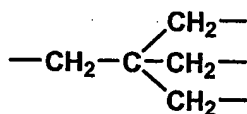
<sup>9</sup>としては、例えば、下記A～Cで示される基等の炭素数1～12の分枝状アルキレン基、下記Dで示される基等の分枝状ポリ（アルキレンオキシ）基又は下記Eで示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。jは、3又は4である。

【化10】

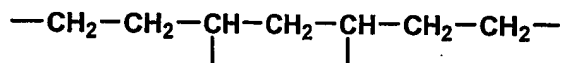
A



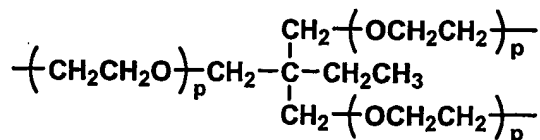
B



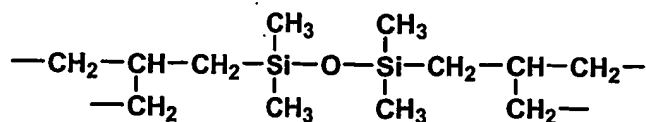
C



D



E

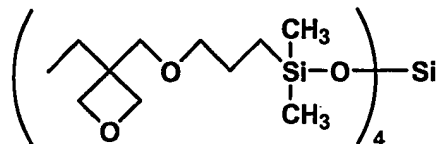


上記Aにおいて、R<sup>10</sup>はメチル基、エチル基又はプロピル基等の低級アルキル基である。また、上記Dにおいて、pは1～10の整数である。

3～4個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、例示化合物3が挙げられる。

## 【化 1 1】

例示化合物 3

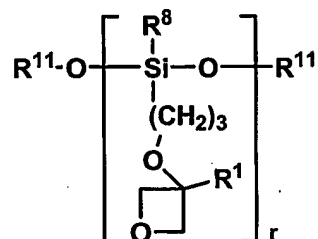


更に、上記説明した以外の 1～4 個のオキセタン環を有する化合物の例としては、

5 下記一般式 (9) で示される化合物が挙げられる。

## 【化 1 2】

一般式 (9)

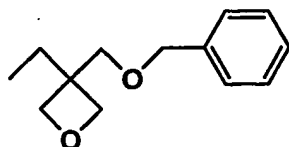


一般式 (9) において、 $R^8$  は前記一般式 (6) の  $R^8$  と同義である。 $R^{11}$  はメチ  
10 ル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数 1～4 のアルキル基又はトリ  
アルキルシリル基であり、 $r$  は 1～4 である。

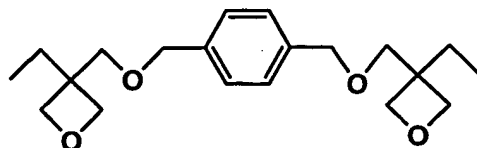
本発明で使用するオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合  
物がある。

## 【化 1 3】

15 例示化合物 4

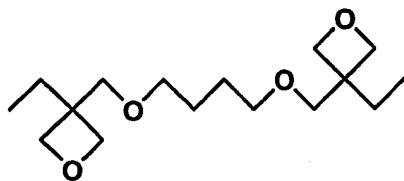


例示化合物 5

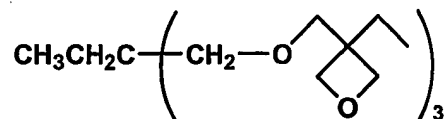




例示化合物 6

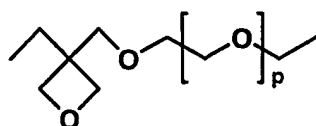


例示化合物 7

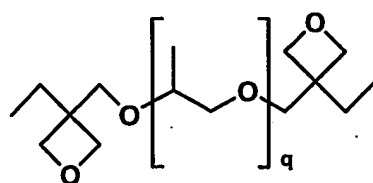


- 5 上述したオキセタン環を有する各化合物の製造方法は、特に限定されず、従来知られた方法に従えばよく、例えば、パティソン (D. B. Pattison, J. Am. Chem. Soc., 3455, 79 (1957)) が開示している、ジオールからのオキセタン環合成法等がある。また、これら以外にも、分子量1000～5000程度の高分子量を有する1～4個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。これらの具体的化合物例としては、以下の化合物が挙げられる。
- 10

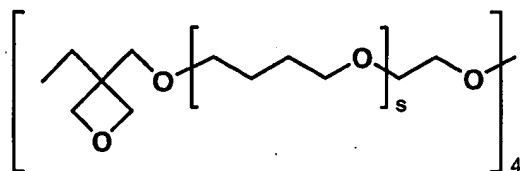
【化14】



p:20 - 200



q:15 - 100



s:20 - 200

次いで、光カチオン重合開始剤について説明する。

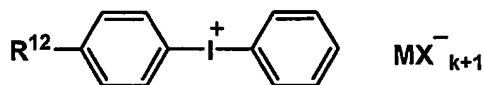
本発明の光像記録材料で使用する光カチオン重合開始剤としては、種々のものを用いることができ、例えば、化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物が用いられる（有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版（１９９３年）、１８７～１９２ページ参照）。

- 5 本発明に好適な化合物としては、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が挙げられ、典型的な光カチオン重合開始剤を、下記一般式〔II〕～〔V〕に示す。

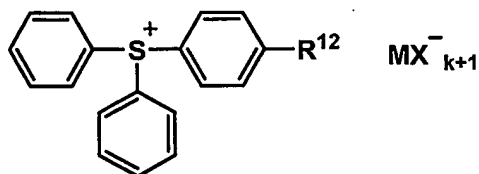
【化１５】

一般式〔II〕

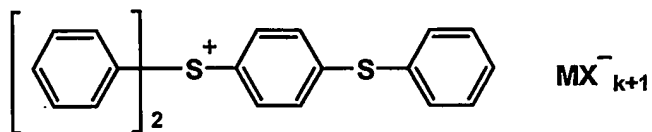
10



一般式〔III〕

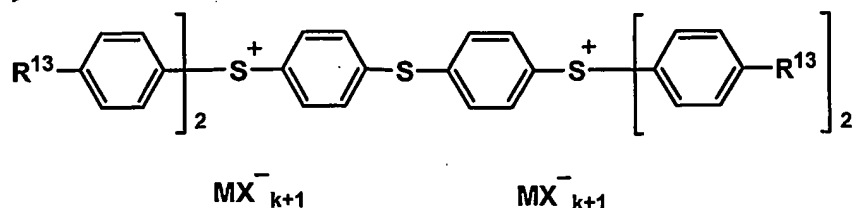


一般式〔IV〕



15

一般式〔V〕



上記一般式〔II〕～〔V〕において、 $\text{R}^{12}$ は水素原子、炭素数１～１８のアルキル基、または炭素数１～１８のアルコキシ基であり、 $\text{R}^{13}$ は水素原子、ヒドロキシアルキル基、またはヒドロキシアルコキシ基であり、好ましくはヒドロキシエト

キシ基である。Mは金属原子、好ましくはアンチモンであり、Xは、ハロゲン原子、好ましくはフッ素であり、kは、金属の価数であり、例えば、アンチモンの場合は5である。上記光カチオン重合開始剤は、オキセタン化合物に対して0.1～20質量%の割合で含有することが好ましく、より好ましくは0.1～10質量%である。

また、後述するエポキシ基を有する化合物、またはビニルエーテル基を有する化合物を含有させる場合は、オキセタン化合物、エポキシ基を有する化合物またはビニルエーテル基を有する化合物の合計量に対して、0.1～20質量%の割合で含有することが好ましく、より好ましくは0.1～10質量%である。光活性物質として、オキセタン化合物は、1～100%の割合で含有することが好ましく、5～95%であることが好ましく、15～90%であることが特に好ましい。カチオン重合開始剤が0.1質量%に満たない場合は、硬化性が十分なものでなくなり、一方、20質量%を越える場合は、光透過性が不良となり、均一な硬化ができなかったり、塗膜表面の平滑性が失われることがある。

本発明においては、前記光像記録材料がエポキシ基を有する化合物を含有することが好ましい。エポキシ化合物を本発明に係る組成物中に含有させることにより、組成物の硬化速度を更に改善することができる。

エポキシ基を有する化合物としては、種々のものが使用でき、芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジまたはポリグリシジルエーテルであり、例えばビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシ

ジルエーテル、ならびにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

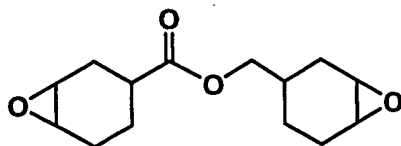
脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセンまたはシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましい。

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルまたは1,6-ヘキサンジオール<sub>2</sub>のジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

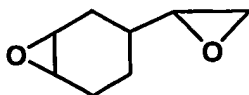
特に、本発明では、脂環式エポキシ化合物を使用することが好ましく、例えば、以下に記載の化合物を挙げることができる。

## 【化16】

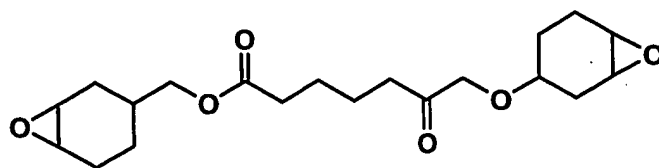
E-1



E-2



E-3



この場合、エポキシ基を有する化合物の配合割合としては、上記1～4個のオキセタン環を有する化合物とエポキシ基を有する化合物の合計量100質量部において、5～95質量部が好ましい。

本発明においては、前記光像記録材料がビニルエーテル基を有する化合物を含有することが好ましい。この場合、ビニルエーテル基を有する化合物を組成物中に含有させることにより、組成物の硬化速度を更に改善することができる。

ビニルエーテル基を有する化合物としては、種々のものが使用でき、例えば、ビニルエーテル基を1個有する化合物としては、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、プロペニルエーテル、プロピレンカーボネート及びシクロヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。ビニルエーテル基を2個以上有する化合物としては、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル及びノボラック型ジビニルエーテル等が挙げられる。

この場合、ビニルエーテル基を有する化合物の配合割合としては、上記1～4個

のオキセタン環を有する化合物とビニルエーテル基を有する化合物の合計量 100 質量部において、5～95 質量部が好ましい。

本発明においては、前記光像記録材料が（メタ）アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤を含有することが好ましい。

- 5 本発明でいう、（メタ）アクリロイル基とは、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す。

本発明において、（メタ）アクリロイル基を有する化合物を組成物中に含有させることにより、組成物粘度の調整、組成物の塗膜硬度の改質、屈折率コントラスト調整等を行うことができる。

- 10 （メタ）アクリロイル基を有する化合物としては、種々のものが使用でき、例えば、（メタ）アクリロイル基を 1 個有する化合物としては、フェノール、ノニルフェノール及び 2-エチルヘキサノールの（メタ）アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物の（メタ）アクリレート等が挙げられる。（メタ）アクリロイル基を 2 個有する化合物としては、ビスフェノール A、イソシアヌル酸、エチレングリコール及びプロピレングリコールのジ（メタ）アクリレート、  
15 並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物のジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。（メタ）アクリロイル基を 3 個有する化合物としては、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン及びイソシアヌル酸のトリ（メタ）アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物のトリ（メタ）ア  
20 クリレート等があり、（メタ）アクリロイル基を 4 個以上有する化合物としては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールのポリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。又、ウレタン結合を主鎖とするウレタンアクリレート、エステル結合を主鎖とするポリエステルアクリレート、エポキシ化合物にアクリル酸を付加した

エポキシ（メタ）アクリレート等の従来公知のアクリル系モノマー・オリゴマーなども挙げられる。この場合、（メタ）アクリロイル基を有する化合物の配合割合としては、上記 1～4 個のオキセタン環を有する化合物と（メタ）アクリロイル基を有する化合物の合計量 100 質量部に対して、5～95 質量部が好ましい。

- 5 本発明においては、組成物に光ラジカル重合開始剤を配合することが好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、種々のものを用いることができ、好ましいものとしては、ベンゾフェノン及びその誘導体、ベンゾインアルキルエーテル、2-メチル[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルフォリノー-1-プロパノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、アリキルフェニルグリオキシレート、ジエトキシアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-1-ブタンノン並びにアシルホスフィンオキシド等が挙げられる。これらの光ラジカル重合開始剤の含有量は、（メタ）アクリロイル基を有する化合物に対して 0.01～20 質量%であることが好ましい。
- 10

- 15 又、本発明においては、前記光像記録材料に、前記したエポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物及び〔（メタ）アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤〕から選ばれる 2 種以上を配合することもできる。この場合、これらの配合割合としては、上記 1～4 個のオキセタン環を有する化合物、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物の合計量 100 質量部に対して、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物の合計量が 5～95 質量部であることが好ましい。
- 20

本発明に係る組成物には、上記成分の他、100 質量部の硬化性成分に対して、

100質量部までの量で、例えば、無機充填剤、染料、粘度調節剤、処理剤、有機溶剤及び紫外線遮断剤のような不活性成分を配合することができる。

無機充填材の例としては、例えば、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化スズ、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化マグネシウム及び酸化マンガン等の金属／非金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化第一鉄及び水酸化カルシウム等の水酸化物、炭酸カルシウム及び硫酸カルシウム等の塩類、二酸化ケイ素等のケイ素化合物、カオリン、ベントナイト、クレー及びタルク等の天然顔料、天然ゼオライト、大谷石、天然雲母及びアイオナイト等の鉱物類、人工雲母及び合成ゼオライト等の合成無機物、並びにアルミニウム、鉄及び亜鉛等の各種金属等が挙げられる。

本発明に係る組成物には、光カチオン重合開始剤、光ラジカル重合開始剤の他に、光増感剤を加えて、記録に用いる光源の波長に合致させることもできる。本発明において用いることができる典型的な増感剤としては、公知のものが用いられ、具体的には、ピレン、ペリレン、アクリジンオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、ベンゾフラビン、エオシン、ローズベンガル、エリスロシンおよびメチレンブルーが等ある。

本発明においては、マトリックス形成前駆物質（バインダーマトリックス形成前駆物質ともいう）を硬化させてバインダーマトリックス形成を行う。この際用いられるマトリックス形成前駆物質としては、バインダーマトリックス形成を行うことが可能であれば有機物質および／または無機物質を適時選択して用いることができる。

この中で、有機物質から成る前駆物質によるバインダーマトリックス形成、言い換えれば、反応性基を有する物質間でのマトリックスポリマーを形成する重合反応



として、本発明の目的を阻害しないものであれば公知の重合反応を適時選択して用いることができ、このような重合反応としては、例えば、エポキシエーミン段階重合、エポキシメルカプタン段階重合、不飽和エステルエーミン段階重合（マイケル付加による）、不飽和エステルメルカプタン段階重合（マイケル付加による）、  
5 ビニルシリコンヒドリド段階重合（ヒドロシリル化）、イソシアネートヒドロキシル段階重合（ウレタン形成）およびイソシアネートエーミン段階重合（ウレア形成）がある。

上記の反応は、適当な触媒により可能になり、又は促進される。例えば、エポキシメルカプタン反応とマイケル付加はエーミンなどの塩基により促進され、ヒドロ  
10 シリル化は白金などの遷移金属触媒の存在下で速く進行し、ウレタンとウレア形成はスズ触媒が用いられるとき速く進行する。光発生の間光活性モノマーの重合を防止する手段がとられれば、光発生触媒をマトリックス形成に用いることも可能である。

また、無機物質さらには無機と有機とを混合した無機有機複合物質からなる前駆  
15 物質によるバインダーマトリックス形成は、例えば、アルコキシドゾルゲル化学の公知の機構を適時選択し用いることによって形成させることができる。

この中でも、特に、本発明においては、マトリックス形成前駆物質が、前記一般式〔I〕で表される化合物若しくはその誘導体であることが好ましく、更に、一般式〔I〕において、Mで表される3価以上の原子価を有する金属元素として、シリ  
20 コン、チタン、ゲルマニウム、ジルコニウム、バナジウム及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1つの金属元素であることが好ましい。

本発明において、マトリックス形成前駆物質の少なくとも一部は、三次元マトリックス構造を形成するために三官能（ $n=1$ ）である必要がある。オリゴマー前駆

物質、特にシロキサンオリゴマーを用いることが有効ある。

マトリックス形成はアルコキシドゾルゲル化学の公知の機構によって起こる。例えば、C. J. Brinker等の、「Sol-Gel Science: Physics & Chemistry of Sol-Gel Processing (ゾルゲル科学—ゾルゲル加工の物理と化学)」(Academic Press, 1990年)が参照できる。標準的なアルコキシドゾルゲル化学に従って、三官能オリゴマー前駆物質の硬化はさらなる縮合を起こし、これによって前駆物質は三次元網を形成する。最終的な硬化マトリックスの土台に付された有機部分は、媒体の特性（例えば、可撓性、衝撃抵抗性、熱衝撃抵抗性、屈折率、密度、摩耗抵抗性）に影響を与える。望ましい特性を提供するために、有機部分（例えば、メチルとフェニルの両方）の組み合わせを用いることが有効である。例えば、メチルは、ハイブリッドマトリックス前駆物質と光像形成システムとの相容性を高め、かつ穏やかに硬化状態を形成できる。またフェニル基は、硬化の速度が下がるものの、相容性に優れる。フェニルのサイズが大きいため、フェニル基は、自由体積を増やし、かつメチル部分だけを有するマトリックスと比べてマトリックスの網密度を下げる。低い網密度は、データの書き込みの間の光活性有機モノマーの拡散を促進し、マトリックスに可撓性を付与する。マトリックス形成前駆物質が三官能有機アルコキシシランの加水分解および縮合から誘導される場合、マトリックスの土台にジメチルシリル基を含めることによって拡散も強化される。これはまた熱衝撃抵抗性を向上させるが、マトリックスの縮合速度を下げる。

縮合反応で取り除かれる有機部分は、マトリックスの形成速度に影響を与える。例えば、より大きいアルコキシ基の反応時間が遅くなるという公知の傾向に従い、メトキシ基が付された前駆物質は、より大きいエトキシ基が付された前駆物質より

も速く反応する。

本発明において、マトリックス形成前駆物質は、光像形成システムとの混合の前に早期硬化される、すなわちオリゴマーマトリックス前駆物質の場合には、更に縮合される。マトリックス形成前駆物質の縮合を促進するために早期硬化が用いられる場合、マトリックス形成前駆物質／光像形成システムの混合物のより穏かな最終硬化が一般的には要求されるが、これは最終硬化が実質的に縮合されたオリゴマーで行われるからである。より穏かな硬化が有利であるのは、光活性モノマーの熱誘導早期重合などの光像形成システムへの損害が概して低減されるという点である。早期硬化は、早期硬化前駆物質における光像形成システムの実質的な拡散を可能にする程度に行われるが、早期硬化の条件は、特定のハイブリッドマトリックス形成前駆物質に応じて変化する。更に、早期硬化の後で前駆物質を薄めるために、アセトンなどの有機溶剤を加えることも可能である。典型的には、早期硬化は、100～200℃の範囲の温度で1時間未満行われる。

具体的化合物としては、トリエトキシシラン、その加水分解および縮合から誘導される有機シロキサンオリゴマー、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、およびメチルトリエトキシシランとフェニルトリエトキシシランの両方の混合物、更には、ジメチルジアルコキシシラン、メチルフェニルジアルコキシシラン、ジフェニルジアルコキシシラン等である。また、望ましい物理的特性を付与するために、ジアルコキシシランなどのいくつかの二官能有機アルコキシシランを含むことができる。

マトリックス形成前駆物質（早期硬化されているか否かにかかわらず）と光像形成システムを混合する前に、前駆物質の粘性は典型的には溶剤の追加によって約1000mPa・s以下に調整されて、混合を促す。熱の適用、または溶剤の使用に

よって、粘性を調整することが可能である。本発明に適した溶剤には、最大4個の炭素原子を有するアルカノール、および最大4個の炭素原子を有するケトンが含まれる。ここで、アルカノールとケトンは、約80℃未満の温度でマトリックス前駆物質材料／光像形成システムの混合物から気化することができる。アセトンは、特に多様なマトリックス前駆物質材料、特にシロキサン・ベースの土台を有する前駆物質材料について有用である。溶剤が用いられる場合、溶剤は典型的には最初にマトリックス形成前駆物質と混合されて、前駆物質の粘性を減らし、続いて光像形成システムは溶媒和された前駆物質と混合される。溶剤は、マトリックス前駆物質が早期硬化されている場合に特に有用であるが、それは早期硬化がマトリックス形成前駆物質の粘性を高めるからである。混合する時に、マトリックス形成前駆物質および光像形成システムは、溶媒和されたマトリックス形成前駆物質において光像形成システムの溶液を効果的に形成する。溶剤の塊は真空下でゆっくりと熱することによって取り除かれ、更にこれによりマトリックス縮合が促される。このプロセスは、望ましい質量が得られたときに停止される。

次に、第1基材と第2基材との間に、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤およびバインダーマトリックス形成前駆物質を含有する光像記録層を積層した光像記録材料について説明する。なお、ここで言う1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤およびバインダーマトリックス形成前駆物質は、上述で説明したものと同義であるため、ここでは第1基材と第2基材について詳述する。

光像記録材料を構成する第1基材および第2基材としては、透明であり使用環境温度で伸縮や曲がりが発生しないもの、更には上述した記録用組成物に対して不活性なものであれば特に制限なく用いることができ、このような基材としては、例え

ば、石英ガラス、ソーダガラス、カリガラス、鉛クリスタルガラス、ほう珪酸ガラス、アルミノ珪酸ガラス、チタンクリスタルガラスあるいは結晶化ガラスなどのガラス、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン及びポリエーテルスルホン、ポリイミドーアミドやポリエーテルイミドなどのポリイミド、ポリアミド、環状オレフィン系開環重合物などのポリオレフィンなどの各種樹脂を挙げることができ、これらを適時選択して用いることができる。

一方、光像記録材料においては、光像記録層をできるだけ厚くすることで、高記憶容量の光像記録材料を作製することができる。しかしながら、光像記録材料の使用環境や記録された情報の読み取り誤差などを考慮した場合、できるだけ光像記録材料の変形が起こらないようにすることが望ましい。そこで、本発明においては、第1基材と第2基材の厚みをそれぞれ $D_1$ 、 $D_2$ とした際に、 $D_1$ と $D_2$ の関係が $0.5 \leq D_1/D_2 \leq 2.0$ の範囲になるように基材の厚みを調整することにより、光像記録材料の製造時の変形や、後述する活性光線照射によりホログラフィを記録する前後における光像記録材料の変形を防止することができる。

活性光線としては、紫外線、可視光線、X線及び電子線等が挙げられる。紫外線、可視光線により硬化させる場合に使用できる光源としては、様々なものを使用することができ、例えば加圧或いは高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ、カーボンアーク灯、レーザー又はLED等が挙げられる。電子線により硬化させる場合には、種々の照射装置が使用でき、例えばコックロフトワルトシン型、バンデグラフ型又は共振変圧器型等が挙げられ、電子線としては $50 \sim 1000 \text{ eV}$ のエネルギーを持つものが好ましく、より好ましくは $100 \sim 300 \text{ eV}$ である。本発明では、例えばGaN系紫外線レーザー（ $400 \sim 415$

nm)、 $\text{Ar}^+$  (458、488、514 nm) およびHe-Cdレーザー (442 nm) の青線および緑線、周波数2倍YAGレーザー (532 nm)、He-Ne (633 nm) および $\text{Kr}^+$ レーザー (647および676 nm) 等を使用することが好ましい。

- 5 次いで、本発明の記録方法に係るホログラフィシステムの基本構成について説明する。

第1図は、ホログラフィシステムの基本構成を示す概略図である。

- ホログラフィシステム10には、変調装置12、光像記録材料14およびセンサー16がある。変調装置12は、データを2次元で光学的に表現できれば、いかなる装置でもよい。変調装置12は、典型的には、変調器上でデータをコード化するエンコードユニットに取り付けられた空間光変調器である。コード化に基づき、変調装置12は、変調装置12を通過する信号ビーム20の一部を選択的に通過させたり、遮断したりする。このようにして、信号ビーム20はデータ画像でコード化される。画像は、光像記録材料14の上または中のある場所で、コード化された信号ビーム20と参照ビーム22を干渉させることにより記憶される。この干渉は、干渉パターン（すなわちホログラム）を生じ、光像記録材料14内に変化する屈折率のパターンとして保存される。一つの場所に一つ以上のホログラフィ画像を記憶させたり、用いられる参照ビームにより参照ビーム22の角度、波長または位相を変化させることにより、複数のホログラムを重ねた状態で記憶させることも可能である。信号ビーム20は、典型的には、光像記録材料14内で参照ビーム22と交差する前にレンズ30を通過する。この交差の前に参照ビーム22がレンズ32を通過することが可能である。データが光像記録材料14内に記憶されると、参照ビーム22を光像記録材料14の同じ場所で、データ記憶の際と同じ角度、波長ま

たは位相で交差させることによりデータを検索することが可能である。再構成されたデータはレンズ34を通り、センサー16で検出される。センサー16は、例えば、電荷結合素子や能動画素センサーである。センサー16は、データを復調するユニットに取り付けられているのが典型的である。

- 5 本発明においては、このようにして、光像記録材料にたいしてホログラフィ画像を記録したものを特にホログラム基体という。

### 【実施例】

以下に本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらの例に限定されるものではない。

#### 10 《光像記録材料の作製》

〔光像記録材料1の作製：本発明〕

- 下記の光記録材およびマトリックス形成前駆物質の成分をそれぞれ混合し均一溶解させた後に、この光記録材およびマトリックス形成前駆物質を混合することにより調製液1を調製した。次いで、調製液1を、厚さが約500 $\mu$ mで直径25m  
15 mのテフロン(R)スパーサーで四方を囲んだ厚さ0.8mmのスライドガラス上に注入し、次いで別の厚さ0.8mmのスライドガラスをその上に載せて、室温で約24時間放置して、マトリックス形成前駆物質を硬化させ光像記録材料1を作製した。

(調製液1)

#### 20 〈光記録材〉

オキセタン化合物(例示化合物5) 18質量%

開始剤：イルガキュア784(\*1チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)

0.2質量%

増感剤：ピラゾロトリアゾール色素1 0.02質量%

〈マトリックス形成前駆物質〉

モノマー1：ジイソシアネート末端ポリプロピレングリコール（分子量：  
2471） 68.6質量%

5 モノマー2： $\alpha$ ,  $\omega$ -ジヒドロキシポリプロピレングリコール（分子量：  
425） 13.08質量%

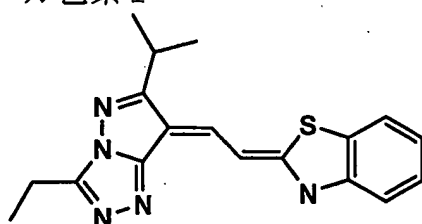
触媒：ジブチルスズジラウレート 0.1質量%

\*1) イルガキュア784：ビス( $\eta^5$ -2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-  
ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)

10 チタニウム

【化17】

ピラゾロトリアゾール色素1



〔光像記録材料2の作製：本発明〕

15 上記光像記録材料1の作製において、下記の各組成物からなる調製液2を用いた  
以外は同様にして、光像記録材料2を作製した。

(調製液2)

〈光記録材〉

オキセタン化合物（例示化合物4） 13質量%

20 エポキシ化合物（例示化合物E-1） 5質量%

開始剤：イルガキュア784（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）



0. 2質量%

増感剤：ピラゾロトリアゾール色素1

0. 02質量%

〈マトリックス形成前駆物質〉

モノマー1：ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（分子量：

5 380）

47. 5質量%

モノマー2：ペンタエリスリトールテトラキス（メルカプトプロピオネート）

30. 7質量%

触媒：トリス（2, 4, 6-ジメチルアミノメチル）フェノール

3. 58質量%

10 〔光像記録材料3の作製；本発明〕

上記光像記録材料1の作製において、下記の各組成物からなる調製液3を用いた  
 以外は同様にして、光像記録材料3を作製した。

（調製液3）

〈光記録材〉

15 オキセタン化合物（例示化合物7）

13質量%

ビニルエーテル化合物（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）

5質量%

開始剤：イルガキュア784（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）

0. 2質量%

20 増感剤：ピラゾロトリアゾール色素1

0. 02質量%

〈マトリックス形成前駆物質〉

モノマー1：ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（分子量：

380）

47. 5質量%



以外は同様にして、光像記録材料 5 を作製した。

(調製液 5)

〈光記録材〉

オキセタン化合物 (例示化合物 3) 1.3 質量%

5 4-ブロモスチレン 5 質量%

開始剤：イルガキュア 784 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)

0.2 質量%

開始剤：イルガキュア 369 (\*2チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)

0.1 質量%

10 増感剤：ピラゾロトリアゾール色素 1 0.02 質量%

〈マトリックス形成前駆物質〉

モノマー 1：ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル (分子量：

380) 47.5 質量%

モノマー 2：ペンタエリスリトールテトラキス (メルカプトプロピオネート)

15 30.7 質量%

触媒：トリス (2, 4, 6-ジメチルアミノメチル) フェノール

3.58 質量%

\*2) イルガキュア 369：2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モ  
ルフォリノフェニル)-ブタノン-1

20 [光像記録材料 6 の作製：比較例]

上記光像記録材料 1 の作製において、下記の各組成物からなる調製液 6 を用いた  
以外は同様にして、光像記録材料 6 を作製した。

(調製液 6)

## 〈光記録材〉

エポキシ化合物（例示化合物E-1） 1.8質量%

開始剤：イルガキュア784（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）

0.2質量%

5 増感剤：ピラゾロトリアゾール色素1 0.02質量%

## 〈マトリックス〉

ポリ（メチルフェニルシロキサン）（Dow 710 Silicone Liquid、Dow Chemical社製） 81.75質量%

〔光像記録材料7の作製：比較例〕

10 上記光像記録材料1の作製において、下記の各組成物からなる調製液7を用いた  
以外は同様にして、光像記録材料7を作製した。

（調製液7）

## 〈光記録材〉

（メタ）アクリレート化合物（アクリル酸ラウリル） 1.8質量%

15 開始剤：イルガキュア784（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）

0.2質量%

増感剤：ピラゾロトリアゾール色素1 0.02質量%

## 〈マトリックス形成前駆物質〉

モノマー1：ジイソシアネート末端ポリプロピレングリコール（分子量：  
20 2471） 68.6質量%

モノマー2： $\alpha$ ,  $\omega$ -ジヒドロキシポリプロピレングリコール（分子量：  
425） 13.08質量%

触媒：ジブチルスズジラウリレート 0.1質量%

## 〔光像記録材料 8 の作製：比較例〕

上記光像記録材料 1 の作製において、下記の各組成物からなる調製液 8 を用いた以外は同様にして、光像記録材料 8 を作製した。

## (調製液 8)

## 5      〈光記録材〉

4-ブロモスチレン      1.8 質量%

開始剤：イルガキュア 784 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)

0.2 質量%

増感剤：ピラゾロトリアゾール色素 1      0.02 質量%

## 10      〈マトリックス形成前駆物質〉

モノマー 1：ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル (分子量：  
380)      47.5 質量%

モノマー 2：ペンタエリスリトールテトラキス (メルカプトプロピオネート)  
30.7 質量%

15      触媒：トリス (2, 4, 6-ジメチルアミノメチル) フェノール  
3.58 質量%

## 〔光像記録材料 9 の作製：本発明〕

上記光像記録材料 1 の作製において、下記の各組成物からなる調製液 9 を用いた以外は同様にして、光像記録材料 9 を作製した。

## 20      (調製液 9)

## 〈光記録材〉

オキセタン化合物 (例示化合物 3)      1.3 質量%

4-ブロモスチレン      5 質量%

開始剤：イルガキュア 7 8 4（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）

0. 2 質量%

開始剤：イルガキュア 3 6 9（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）

0. 1 質量%

5 増感剤：ピラゾロトリアゾール色素 1 0. 0 2 質量%

〈マトリックス形成前駆物質〉

メチルフェニル（ジドデシルオキシ）シラン 2 5. 5 質量%

蒸留水 0. 8 4 質量%

《光像記録材料の画像形成及び評価》

10 以上のようにして作製した光像記録材料 1～9 について、米国特許第 5, 7 1 9, 6 9 1 号に記載の手順に従って、一連の多重ホログラムを書き込み、下記の方法に従って、感度（記録エネルギー）、収縮耐性及び屈折率のコントラストについて測定、評価を行い、得られた結果を表 1 に示す。

（感度の測定）

15 作製したホログラムの各光像記録材料に、Nd : YAG レーザー（5 3 2 nm）を備えた第 1 図で示すホログラム作製装置にてデジタルパターンを表示し、0. 5 ～ 2 0 m J / c m<sup>2</sup> のエネルギーで、このデジタルパターン化されたホログラムを露光し、ホログラムを得た。Nd : YAG レーザー（5 3 2 nm）を参照光に用いて、発生した再生光を CCD で読み取り、良好なデジタルパターンが再生できた最  
20 小露光量を感度として測定した。

（収縮耐性の評価）

収縮耐性は、下記の方法により測定する収縮率で表示する。

第 2 図は、収縮率を測定する測定装置の原理を示す概略図である。すなわち、ホ

プログラム 3 を照明する白色照明光源の発光点を 0 1、観察者の視点を 0 2 とする。測定装置では、発光点 0 1 に白色照明光源 4、視点 0 2 に分光器 5 が設置されている。分光器 5 はパソコン 6 に接続され、分光波長の輝度分布を測定するホログラム 3 の上面には、一部のみ光が透過するようなピンホール 8 が孔設されている移動ピンホール板 7 が設置されている。移動ピンホール板 7 は、図示していない X Y ステージに取り付けられて任意の位置に移動できる構成である。

すなわち、移動ピンホール板 7 が点 P ( I, J ) にある場合、ピンホール 8 の中心から白色照明光源 4 との角度を  $\theta_c$ 、分光器 5 との角度を  $\theta_i$  とする。ホログラム 3 の点 P ( I, J ) の領域は、 $\theta_c$  の角度から照明光 9 で照明させ、 $\theta_i$  の方向に再生光 1 1 が出射する。再生光 1 1 は分光器 5 で分光され、輝度がピークとなる波長が P ( I, J ) での再生波長  $\lambda_c$  である。この関係を用いて、移動ピンホール板 7 を移動しながら、ホログラム 3 の各位置での  $\theta_c$ 、 $\theta_i$ 、 $\lambda_c$  を測定する。

また、点 P ( I, J ) でのホログラムの収縮率を M ( I, J ) とすると、ホログラムの収縮率 M ( I, J ) は、記録前の光像記録材料の平均屈折率を  $n_r$ 、現像処理後のホログラムの平均屈折率を  $n_c$  とすれば、下式で表すことができる。

$$M(I, J) = -n_c / n_r \cdot \lambda_r / \lambda_c \cdot (\cos \theta_c - \cos \theta_i) / (\cos \theta_o - \cos \theta_r)$$

なお、上記式中、 $\theta_o$  は光像記録材料への入射角、 $\lambda_r$  はレーザー光の波長、 $\theta_r$  は参照光の光像記録材料への入射角を表す。

## 20 (屈折率のコントラストの評価)

屈折率のコントラストは、下記の方法に従って測定した回折効率より求めた。回折効率の測定は、日本分光工業 (株) 製の ART 25 C 型分光光度計を用い、幅 3 mm のスリットを有したフォトマルチメータを、試料を中心にした半径 20 cm の

円周上に設置した。幅 0.3 mm の単色光を、試料に対し 45 度の角度で入射し、試料からの回折光を検出した。正反射光以外で最も大きな値と、試料を置かず直接入射光を受光したときの値との比を回折効率とし、得られたホログラムの回折効率から屈折率のコントラスト ( $\Delta n$ ) を求めた。

5 【表 1】

光像記録 材料番号	感度 (記録エネルギー) (mJ/cm <sup>2</sup> )	収縮率 (%)	屈折率のコントラスト ( $\Delta n \times 10^{-3}$ )	備考
1	1.5	0.2	7.5	本発明
2	2.0	0.2	7.7	本発明
3	1.5	0.3	7.0	本発明
4	2.0	0.2	7.5	本発明
5	2.0	0.2	7.0	本発明
6	20	0.3	2.5	比較例
7	15	3.0	2.5	比較例
8	20	3.5	1.7	比較例
9	3.5	0.2	5.5	本発明

表 1 より明らかなように、1～4 個のオキセタン環を有するオキセタン化合物及び光カチオン重合開始剤を含有する本発明の光像記録材料は、比較例に対して、感度に優れ、収縮率が低く、かつ屈折率のコントラストに優れていることが分かる。

## 10 産業上の利用可能性

本発明により、感度に優れ、耐収縮性及びコントラストが良好な光像記録材料、その記録方法およびその製造方法を提供することができた。



## 請求の範囲

1. 1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤およびマトリックス形成前駆物質を含有することを特徴とする光像記録材料。

5

2. 更にエポキシ基を有する化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の光像記録材料。

3. 更にビニルエーテル基を有する化合物を含有することを特徴とする請求  
10 の範囲第1項に記載の光像記録材料。

4. 更に(メタ)アクリロイル基を有する化合物と光ラジカル重合開始剤とを含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の光像記録材料。

15 5. 前記マトリックス形成前駆物質が、エポキシ-アミン段階重合、エポキシ-メルカプタン段階重合、不飽和エステル-アミン段階重合、不飽和エステル-メルカプタン段階重合、ビニル-シリコンヒドリド段階重合、イソシアネート-ヒドロキシル段階重合及びイソシアネート-アミン段階重合から選ばれる少なくとも1つの重合反応によりバインダーマトリックスを形成することができることを  
20 特徴とする請求の範囲第1項に記載の光像記録材料。

6. 前記マトリックス形成前駆物質が、下記一般式〔I〕で表されることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の光像記録材料。

一般式〔I〕



〔式中、Mは3価以上の原子価を有する金属元素であり、Rはアルキルまたはアリ  
ルを表し、R'は4個以下の炭素原子を有する低アルキルであり、nは1または2  
5 である。〕

7. 前記一般式〔I〕におけるMが、シリコン、チタン、ゲルマニウム、ジ  
ルコニウム、バナジウム及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1つの金属元素  
であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の光像記録材料。

8. 第1基材、第2基材及び該第1基材と該第2基材の間に光像記録層とを  
有する光像記録材料であって、該光像記録層が、1～4個のオキセタン環を有する  
オキセタン化合物、光カチオン重合開始剤およびマトリックス形成前駆物質を含有  
することを特徴とする光像記録材料。

9. 前記第一基材と第二基材の厚みをそれぞれ $D_1$ 、 $D_2$ とした時、該 $D_1$ と  
 $D_2$ の関係が $0.5 \leq D_1/D_2 \leq 2.0$ を満たすことを特徴とする請求の範囲第8  
項に記載の光像記録材料。

10. 請求の範囲第8項に記載の光像記録材料におけるマトリックス形成前  
駆物質の少なくとも一部を硬化してバインダーマトリックスを形成することによ  
り得られる光像記録材料。

11. 請求の範囲第10項に記載の光像記録材料に対し、活性光線を照射してホログラフィ記録を行うことにより得られるホログラム基体。

12. 第1基材、第2基材及び該第1基材と該第2基材の間に光像記録層とを有する光像記録材料であって、該光像記録層が、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤及びバインダーマトリックスを含有することを特徴とする光像記録材料。

13. 第1基材、第2基材及び該第1基材と第2基材の間にホログラフィ画像が形成された光像層を有するホログラム基体であって、該ホログラム層が、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物を含有する活性光線硬化物質に対して活性光線を照射することにより得られたポリマー、及びバインダーマトリックスを有することを特徴とするホログラム基体。

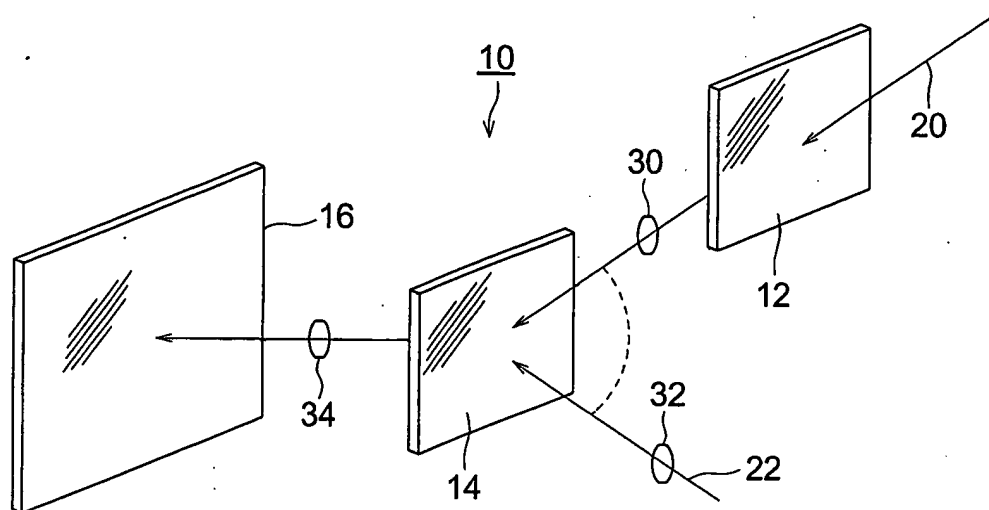
14. 請求の範囲第8項に記載の光像記録材料を用いた光像記録方法であって、前記マトリックス形成前駆物質の少なくとも一部を硬化してバインダーマトリックスを形成する工程、及び該光像記録材料に対して活性光線を照射してホログラフィ記録を行う工程を有することを特徴とする光像記録方法。

15. 請求項12に記載の光像記録材料の製造方法であって、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、マトリックス形成前駆物質及び光カチオン重合開始剤を混合する工程、及び少なくとも一部の該マトリックス形成前駆物質を硬化してバインダーマトリックスを形成させることを特徴とする光像記録材料の

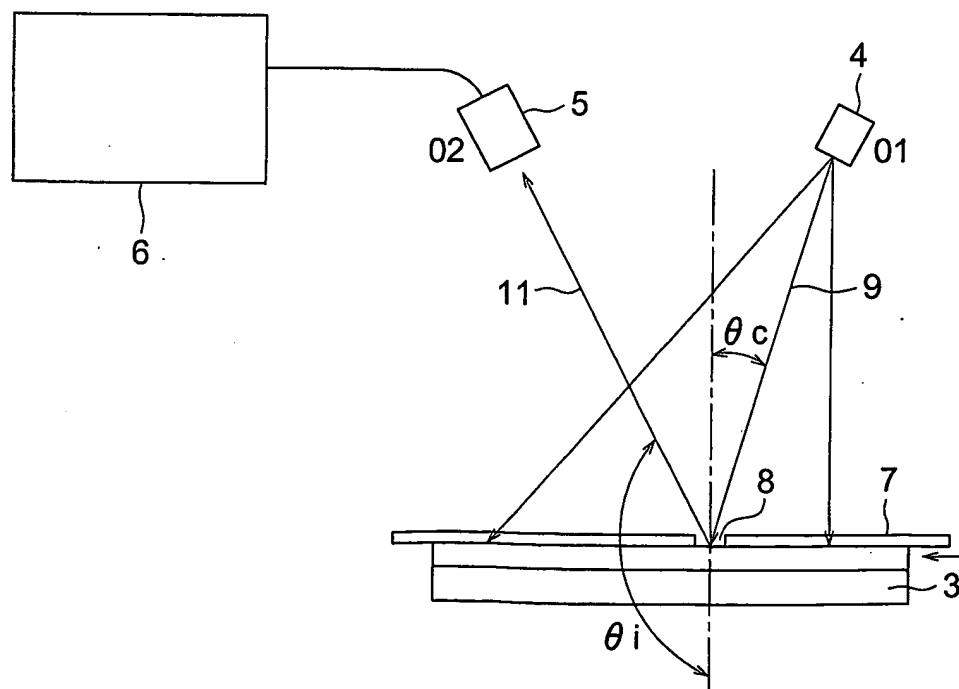
製造方法。

- 1 6. 請求の範囲第13項に記載のホログラム基体の製造方法であって、1  
～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、マトリックス形成前駆物質及び  
5 光カチオン重合開始剤を混合する工程、少なくとも一部の該マトリックス形成前駆  
物質を硬化してバインダーマトリックスを形成させる工程、及び該光像記録材料に  
対して活性光線を照射してホログラフィ記録を行うこう工程を有することを特徴  
とするホログラム基体の製造方法。

第 1 図



第 2 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08634

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/004, G03H1/02, C08G65/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/00-7/42, G03H1/02, C08G65/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 848294 A1 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.), 17 June, 1998 (17.06.98), Full text; all drawings & JP 10-168165 A & US 5981616 A1	1-4 5-7
X Y	JP 2000-221870 A (Daiwa Can Co.), 11 August, 2000 (11.08.00), Par. Nos. [0021] to [0026] (Family: none)	1-4 5-7
X Y	JP 2002-62411 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 28 February, 2002 (28.02.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-4 5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 October, 2003 (07.10.03)

Date of mailing of the international search report  
21 October, 2003 (21.10.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08634

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-262700 A (KRI International, Inc.), 11 October, 1996 (11.10.96), Full text; all drawings (Family: none)	1-7
Y	US 2002/0004172 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.), 10 January, 2002 (10.01.02), Full text; all drawings & JP 6-19040 A	1-7
Y	EP 980025 A1 (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY), 16 February, 2000 (16.02.00), Full text & JP 2001-109360 A	1-7
P,X	JP 2002-236440 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 23 August, 2002 (23.08.02), Claims; Par. Nos. [0039] to [0050] (Family: none)	1-7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08634

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. Claims 1-7 are directed to inventions having the same technical feature in comprising an oxetane compound having 1 to 4 oxetane rings, a photocationic polymerization initiator and a matrix forming precursor. 2. Claims 8-11 and 14 are directed to inventions having the same technical feature in having an optical image recording layer comprising an oxetane compound having 1 to 4 oxetane rings, a photocationic polymerization initiator and a matrix forming precursor. 3. Claims 12 and 15 are directed to inventions having the same technical feature in having an optical image recording layer comprising an oxetane compound having 1 to 4 oxetane rings, a photocationic polymerization (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-7.

**Remark on Protest** ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.



Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

initiator and a binder matrix. 4. Claims 13 and 16 are directed to inventions having the same technical feature in having an optical image layer comprising an oxetane compound having 1 to 4 oxetane rings and a binder matrix. In this connection, the optical image recording layer comprising an oxetane compound having 1 to 4 oxetane rings, a photocationic polymerization initiator, a matrix forming precursor and/or a binder matrix is described in JP 10-168165 A, JP 2000-221870 A and JP 2002-62411 A and hence is not one attaining contribution over the prior art. Therefore, it cannot be recognized that among the invention groups of items 1. to 4. above there are special technical features prescribed in PCT Rule 13.2, and accordingly the requirement of unity of invention is not satisfied.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/004, G03H1/02, C08G65/18

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/00-7/42, G03H1/02, C08G65/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP 848294 A1 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 1998. 06. 17, 全文, 全図 & JP 10-168165 A & US 5981616 A1	1-4 5-7
X Y	JP 2000-221870 A (大和製罐株式会社) 2000. 08. 11, 【0021】-【0026】 (ファミリーなし)	1-4 5-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 10. 03

国際調査報告の発送日

21.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子



2H

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-62411 A (凸版印刷株式会社)	1-4
Y	2002. 02. 28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	5-7
Y	J P 8-262700 A (株式会社関西新技術研究所) 1996. 10. 11, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
Y	US 2002/0004172 A1 (NIPPON SHEET GLASS C O., LTD) 2002. 01. 10, 全文, 全図 & J P 6-19040 A	1-7
Y	E P 980025 A1 (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND T ECHNOLOGY) 2000. 02. 16, 全文 & J P 2001-109360 A	1-7
PX	J P 2002-236440 A (大日本印刷株式会社) 2002. 08. 23, 【特許請求の範囲】 【0039】 - 【00 50】 (ファミリーなし)	1-7

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. 請求の範囲1-7: 1~4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤及びマトリックス形成前駆物質を含有する点で、技術的特徴を同じくする発明である。 2. 請求の範囲8-11、14: 1~4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤及びマトリックス形成前駆物質を含有する光像記録層を有する点で、技術的特徴を同じくする発明である。 3. 請求の範囲12、15: 1~4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤及びバインダーマトリックスを含有する光像記録層を有する点で、技術的特徴を同じくする発明である。 4. 請求の範囲13、16: 1~4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、及びバインダーマトリックスを含有する光像記録層を有する点で、技術的特徴を同じくする発明である。 ここで、1~4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤、マトリックス形成前駆物質及び/又はバインダーマトリックスを含有する光像記録層は、JP 10-168165 A、JP 2000-221870 A、JP 2002-62411 A に記載されており、従来技術に寄与するものではない。 よって、上記1.乃至4.の請求の範囲の群の間にPCT規則13.2に規定する特別の技術的特徴が存在するとは認められず、発明の単一性は満たされていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1-7

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。